

ют многократное термоциклирование в диапазоне температур 300–4,2К без изменения диэлектрических характеристик.

Типичная зависимость сопротивления образцов от температуры представлена на рис. 5. Из данных следует, что в тонкопленочной структуре Pb – полимер – Pb критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c сохраняется на ~0,1К выше, чем в структуре Pb – Pb. Наблюдаемое увеличение T_c сопоставимо с результатами, полученными при использовании в сэндвичевых структурах других диэлектриков, в частности SiO, SiO₂, Al₂O₃, и, по-видимому, обусловлено изменением фононного спектра в подобных структурах [8, 9].

Таким образом, в результате проведенных исследований методом термического напыления ПФЦ в вакууме получены тонкие полимерные пленки, изучены некоторые особенности их строения и диэлектрические характеристики в широком диапазоне температур. Показано, что в результате вакуумного испарения ПФЦ образуются пленки, отличающиеся по структуре и электрофизическими свойствам от исходного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977, с. 79.
2. Красовский А. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968, 119 с.
3. Слонимский Г. Л., Белый В. А., Красовский А. М. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 235.
4. Ткачук Б. В., Кобцев Ю. Д., Лаурс Е. П., Михальченко В. И., Перова Л. В. Расширение интервала рабочих температур полупроводниковых приборов. Киев: Вища школа, 1975, с. 140.
5. Ткачук Б. В., Марусий Н. Я., Лаурс Е. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2046.
6. Тузов Л. С., Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 447.
7. Ткачук Б. В., Марусий Н. Я., Лаурс Е. П., Маторин Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1604.
8. Strongin M. N., Kammerer O. F., Danglass D. H., Cohen M. H. Phys. Rev. Letters, 1967, v. 19, № 3, p. 121.
9. Cohen M. H., Danglass D. H. Phys. Rev. Letters, 1967, v. 19, № 3, p. 118.

Поступила в редакцию
30.IX.1980

УДК 541(64+24)

ОБ ИНКРЕМЕНТАХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ПОЛИ-(АРИЛАТ-АРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫХ) БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Дубровина Л. В., Пономарева М. А., Павлова С.-С. А.

Измерены инкременты показателей преломления и ММ олигомеров (олигоарилата и олигоариленсульфоноксида), блок-сополимеров на их основе, гомополимеров и смесей олигомеров и гомополимеров.

Показано отсутствие зависимости инкрементов показателей преломления от ММ образцов, а также отсутствие аддитивности инкрементов показателей преломления от состава блок-сополимеров.

В работе были исследованы поли-(арилат-ариленсульфоноксидные) блок-сополимеры состава 1 : 1, которые были получены тремя способами [1]: 1) поликонденсацией олигомерных компонентов с различными концевыми группами: олигоарилата на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида с концевыми хлорангидридными группами (ПА-10) и олигоариленсульфоноксида с конце-

Таблица 1

Значения инкрементов показателей преломления и ММ для олигомеров, полимеров и их смесей

Образец	dn/dc				\bar{M}_w		
	ТГФ	хлороформ	ТХЭ	бромоформ	ТГФ	хлороформ	ТХЭ
ПА-10	0,200 0,202 *	0,160	0,115	0,025	10 500	10 500	11 300
Б-10	0,230 0,228 *	0,190	0,150	0,055	10 000	—	11 800
Смесь: ПА-10 + Б-10	—	0,210	0,160	0,060	—	11 000	11 800
ПА-32	—	0,160	0,115	—	—	32 000	—
Б-40	—	0,187	0,150	—	—	40 000	—
Смесь: ПА-32 + Б-40	—	0,210	0,157	—	—	40 000	—

* Из данных седиментационного анализа.

выми гидроксильными группами (Б-10) (образец 1); 2) поликонденсацией олигомеров ПА-10 и Б-10 (оба олигомера с концевыми гидроксильными группами) и дихлорангидрида терефталевой кислоты (образец 2); 3) поликонденсацией олигомерного блока Б-10 с дихлорангидридом терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталидом (образец 3).

На дифференциальном рефрактометре типа Пульфриха выполнены измерения инкрементов показателей преломления dn/dc при температуре 298 К. Точность измерений $\pm 0,002$. Как правило, приведенные в табл. 1 значения инкрементов показателей преломления являются средней величиной 3–4 измерений. (Например, для полиарилата ПА-10 в ТГФ измеренные значения dn/dc были 0,1998, 0,1997 и 0,2001, в среднем считаем dn/dc равным 0,200.) Еще одним независимым способом определения dn/dc является предложенный в работе Элиаса [2] метод обсчета седиментационных диаграмм из опытов с искусственной границей. Такие опыты проведены на ультрацентрифуге 3170 «МОМ» (Венгрия) при следующих условиях: скорость вращения ротора 8000 об/мин, концентрация растворов 0,70–0,35 г/дл, температура 298 К, растворитель ТГФ. По уравнению

$$\Delta n = \frac{A/\operatorname{tg} \theta}{L h m_x m_y E^2},$$

(A – площадь под кривой при образовании искусственной границы, $\operatorname{tg} \theta$ – тангенс угла наклона фазовой пластинки ультрацентрифуги, L – фокусное расстояние, равное 75,8 см, h – путь света в ячейке, равен 1,2 см, m_x – увеличение в центрифуге по оси x , m_y – увеличение в центрифуге по оси y , E – увеличение фотоувеличителя) рассчитаны значения Δn при различных концентрациях. Результаты сопоставления величин dn/dc , найденные двумя методами, показывают их хорошее соответствие (табл. 1).

На фотогениодиффузометре фирмы «Fica» измерены интенсивности рассеянного света при $\lambda=546$ нм при концентрациях растворов 0,6–0,1 г/дл. Подготовку растворителей проводили по соответствующим методикам [3], чистоту их контролировали по показателю преломления. Были использованы следующие растворители: диоксан, ТГФ, хлороформ, тетрахлорэтан (ТХЭ), бромоформ. Предварительные исследования показали, что все эти растворители не являются селективными.

Для определения ММ сополимеров, как известно, необходимо знать инкремент показателей преломления в ряде неселективных растворителей [4]. Для указанных выше сополимеров, гомополимеров и их смесей были измерены dn/dc в четырех растворителях. В процессе синтеза было предусмотрено получение сополимеров одинакового состава во всех трех случаях. Однако по данным элементного анализа содержание серы в олигоариленсульфоноксидном компоненте практически только для регулярно чередующегося сополимера (образца 1) соответствует расчетной величине (расчет вели исходя из предполагаемой брутто-формулы сополимера) (табл. 2). Следует отметить, что точность определения S в микроанализе составляет $\approx 3\%$. Для образцов 2 и 3 экспериментальная величина содержания S отличается от расчетной на 1,5–6,5%. И как следствие отклонения от предполагаемого состава мы наблюдаем различие в инкрементах показателей преломления для исследуемых сополимеров. Это различие иллюстрируют зависимости dn/dc от n_0 – показателей преломления растворителей (рис. 1).

Для количественной характеристики сополимеров обычно используют предположение о том, что инкремент показателя преломления является

линейной функцией состава [5, 6]. Для исследуемых полиблочных сополимеров четко прослеживается отсутствие аддитивности инкрементов показателей преломления во всех использованных растворителях (рис. 2). Отклонения от аддитивной величины значительно превосходят возможные погрешности эксперимента. Для подтверждения этого факта рассмотрим данные для образца 3. Так, в ТГФ $(dn/dc)_{\text{ПА-10}}=0,200$, $(dn/dc)_{\text{Б-10}}=0,230$, $(dn/dc)_{\text{соп}}=0,270$, при этом аддитивная величина dn/dc сополимера, согласно уравнению $dn/dc=x(dn/dc)_A+(1-x)(dn/dc)_B$, при $x=0,5$ равна 0,215. Уменьшение доли олигоариленсульфоноксидного блока на 6,5% приведет к уменьшению аддитивной величины dn/dc на 1%, в то время как

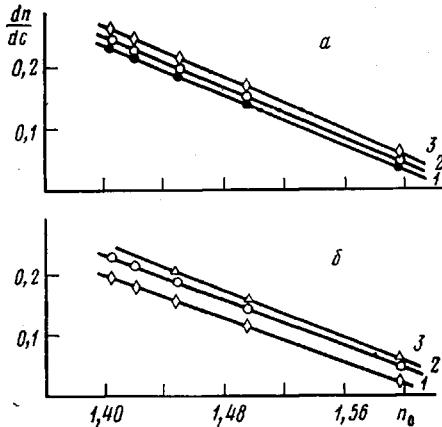


Рис. 1

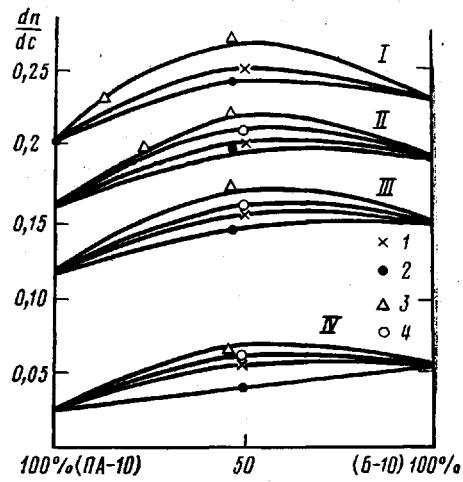


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость dn/dc от n_0 -показателя преломления растворителей: а – блок-сополимеры (образцы 1–3); б – олигомеры и смеси олигомеров (I – ПА-10, 2 – Б-10, 3 – ПА-10+Б-10 (смесь 1:1))

Рис. 2. Зависимость dn/dc от состава блок-сополимеров для образцов 1–3 (1–3) и смеси ПА-10+Б-10 (4). Растворители ТГФ (I), хлороформ (II), ТХЭ (III), бромоформ (IV)

отклонение экспериментальной величины dn/dc от аддитивной составляет 26,3%.

Кроме того, результаты измерений инкрементов показателей преломления образцов блок-сополимеров, содержащих олигоариленсульфоноксидный блок в количестве 13 и 23 вес. %, показали, что значения $(dn/dc)_{13}$ в ТГФ и $(dn/dc)_{23}$ в хлороформе укладываются на соответствующие кривые.

Этот необычный результат заставил нас провести более подробный анализ аналогичных данных для гомополимеров и их смесей. Оказалось, что зависимость инкрементов показателей преломления олигоарилата (ПА-10) и олигоариленсульфоноксида (Б-10) с $M_w=10\,000$ от n_0 линейна (рис. 1, б). Однако следует отметить, что для смеси гомополимеров того же брутто-состава, что и блок-сополимеры, значения dn/dc превышают значения инкрементов показателей преломления гомополимеров, т. е. не являются аддитивной величиной.

Поскольку ММ блок-сополимеров отличаются от ММ составляющих их блоков в данном случае на порядок, то, чтобы исключить погрешности в определении ММ вследствие возможной зависимости dn/dc от M_w [4], мы провели определение dn/dc и M_w образцов гомополимеров: полиарилата (ПА-32) с $M_w=32\,000$ и полиариленсульфоноксида (Б-40) с $M_w=40\,000$. Совпадение величин $(dn/dc)_{\text{ПА-10}}$ и $(dn/dc)_{\text{ПА-32}}$, а также и соответствующих значений для полиариленсульфоноксида свидетельствует об отсутствии в данном случае зависимости dn/dc от M_w .

Зная ММ олигомеров (ПА-10 и Б-10), гомополимеров (ПА-32 и Б-40), рассчитывали ММ их смесей по уравнению [5, 6]

$$M_w = x_A \bar{M}_{wA} + (1-x_A) \bar{M}_{wB},$$

где M_{wA} — ММ олигоарилата (или полиарилата), x_A — его доля, M_{wB} — ММ олигоариленсульфоноксида (или полиариленсульфоноксида).

Совпадение значений M_w , измеренных в разных растворителях, для олигомеров ПА-10 и Б-10, а также совпадение измеренных значений M_w смесей гомополимеров с рассчитанными по уравнению с использованием в расчете экспериментальных значений dn/dc подтверждает точность измерения последних.

Относительно причин обнаруженного отклонения от аддитивной схемы инкрементов показателей преломления блок-сополимеров и смесей гомо-

Таблица 2

Содержание серы в образцах

Образец, №	Содержание S, %	
	расчет *	эксперимент
1	3,45	3,40
2	3,45	3,26
3	3,45	3,23

* Вычислено для общей брутто-формулы $C_{575}H_{398}O_{104}S_{10}$.

полимеров можно лишь с уверенностью сказать, что это связано со специфической конформацией макромолекул. Однако более конкретных данных для описания этого явления мы не имеем. Вместе с тем тот факт, что аддитивность показателей преломления соблюдается не для всех сополимеров, следует иметь в виду при оценке композиционной неоднородности блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Сторожук И. П., Широкова Л. Б., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А; 1979, т. 21, № 1, с. 152.
- Elias H. G. Ultrazentrifugen methoden.— In: Beckman Instruments, 1961, p. 196.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 345.
- Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 207.
- Bushuk W., Benoit H. Comptes Rendus, 1958, v. 246, № 22, p. 3167.
- Bushuk W., Benoit H. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, p. 1616.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
2.X.1980